

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Isamu YONEKURA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: COMPOSITION FOR FORMING A COATING FILM, METHOD OF PREPARING THE  
COMPOSITION, TANTALUM OXIDE FILM AND METHOD OF FORMING THE TANTALUM  
OXIDE FILM

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-105182	April 9, 2003
Japan	2003-182221	June 26, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

James D. Hamilton  
Registration No. 28,421

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

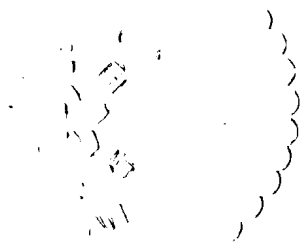
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    4 月    9 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 0 5 1 8 2  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 1 0 5 1 8 2 ]

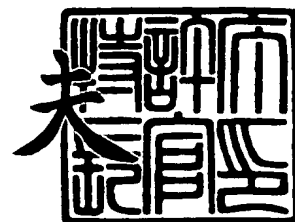
出      願      人                      J S R 株 式 会 社  
Applicant(s):



2 0 0 4 年    2 月    6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 7 4 9 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 10308

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 11 番 24 号 ジェイエスアール株式会社内

    【氏名】 米倉 勇

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 11 番 24 号 ジェイエスアール株式会社内

    【氏名】 岡田 幸子

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 11 番 24 号 ジェイエスアール株式会社内

    【氏名】 加藤 仁史

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 11 番 24 号 ジェイエスアール株式会社内

    【氏名】 酒井 達也

【特許出願人】

    【識別番号】 000004178

    【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

    【代表者】 吉田 淑則

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 013066

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1



【物件名】	要約書 1
【プルーフの要否】	要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 タンタル酸化物膜形成用組成物、タンタル酸化物膜およびその製造方法

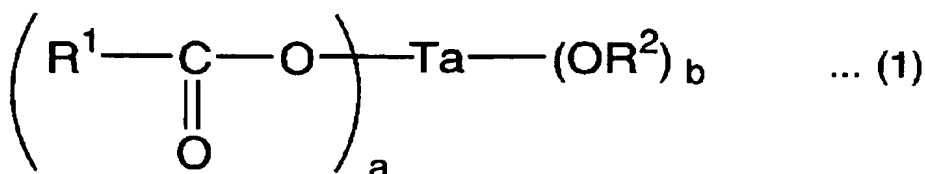
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 タンタルアルコキシドと、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物との反応生成物ならびに溶媒を含有するタンタル酸化物膜形成用組成物。

【請求項 2】 カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物が、マレイン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸および無水シトラコン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項 1 に記載のタンタル酸化物膜形成用組成物。

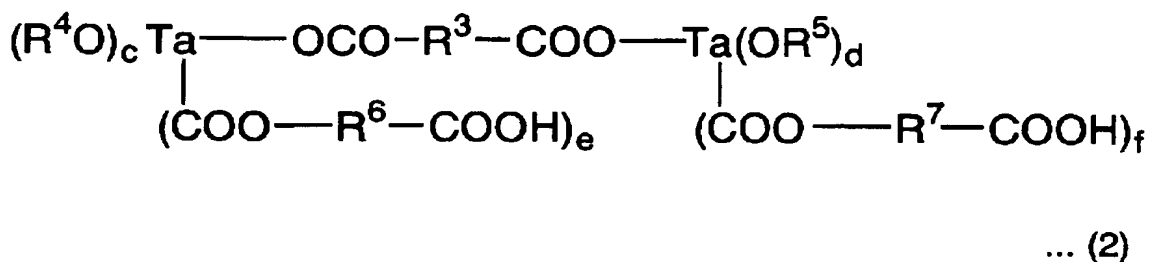
【請求項 3】 下記一般式 (1) または (2) で表される構造を有する化合物、ならびに溶媒を含有する、タンタル酸化物膜形成用組成物。

【化 1】



(ここで、 $\text{R}^1$  は炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン化アルキル基またはアミノ基であり、 $\text{R}^2$  は炭素数 1～6 のアルキル基であり、 $a$  は 1～5 の整数、 $b$  は  $5 - a$  の整数である。)

【化 2】



(ここで、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^6$  および  $\text{R}^7$  はそれぞれ独立に単結合、メチレン基、ハロゲン化メチレン基、炭素数 2～6 のアルキレン基、炭素数 2～6 のハロゲン化アル

キレン基または炭素数 2 ～ 6 のアルキレン基もしくは炭素数 2 ～ 6 のハロゲン化アルキレン基の隣接する 2 個の炭素原子から水素原子もしくはハロゲン原子を除いて生ずる炭素-炭素二重結合を有する二価の基であり、 $R^4$  および  $R^5$  はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 6 のアルキル基であり、 $c$  および  $e$  はそれぞれ 0 ～ 4 の整数であって、かつ  $c + e = 4$  であり、 $d$  および  $f$  はそれぞれ 0 ～ 4 の整数であって、かつ  $d + f = 4$  である。)

【請求項 4】 少なくとも以下の工程を含むことを特徴とするタンタル酸化物膜の形成方法。

(1) 基体上に、請求項 1 ないし 3 のいずれか一項に記載のタンタル酸化物膜形成用組成物の塗膜を形成する工程。

(2) 該塗膜に熱および／または光処理する工程。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 3 のいずれか一項に記載のタンタル酸化物膜形成用組成物から形成されたタンタル酸化物膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、タンタル酸化物膜形成用組成物、タンタル酸化物膜およびその形成方法に関する。

さらに詳しくは、DRAM に使用するキャパシタ用絶縁膜やゲート絶縁膜等の半導体デバイス用絶縁膜等として好適なタンタル酸化物膜を形成するためのタンタル酸化物膜形成用組成物、タンタル酸化物膜およびその形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、半導体装置の高集積化や高密度化によって、DRAM (Dynamic Random Access Memory) 中のキャパシタ面積は小さくなってきている。キャパシタ面積の減少とともに容量も低下すると、ソフトエラーなどによるデバイスの誤作動を招きかねないため、キャパシタ面積が減少しても、十分な容量を確保しなければならない。この問題を解決する 1 つの方法として、高比誘電率を有する絶縁膜 (高誘電体膜) をキャパシタ絶縁膜として用いる方

法がある。従来一般にキャパシタ絶縁膜として、 $\text{SiO}_2$ や $\text{Si}_3\text{N}_4$ が使われ、メモリセル構造の3次元化によって容量の確保が図られてきた。しかし、最近のDRAMの急速な高集積化と微細化に伴い、従来法でメモリセル容量を確保することが困難になってきている。

#### 【0003】

タンタル酸化物は、従来キャパシタ絶縁膜として用いられてきた $\text{SiO}_2$ や $\text{Si}_3\text{N}_4$ などに比べて3倍以上の大きな比誘電率を持ち、またCVD法によって容易にステップカバレッジの優れた薄膜を堆積することができるといった特徴がある。このため、次世代のDRAMキャパシタ絶縁膜としてタンタル酸化物が研究されている。たとえば、非特許文献1には、タンタル酸化物をCVD法で成膜して絶縁膜を形成する方法が開示されている。また、非特許文献2において、CVD法に使用するタンタル原料につき種々の検討を行っている。

#### 【0004】

しかし、これら従来法であるCVD法により形成されたタンタル酸化物絶縁膜は、原料や成膜法に起因する不純物や格子欠損を多く含み、これらはリーク電流の原因となるとともに絶縁耐圧が劣る問題がある。また、CVD法での成膜の際に原料として用いられるタンタルアルコキシド等は加水分解性が高いとともに、形成されたタンタル酸化物膜中にカーボンなどの不純物が多量に残存する問題点があった。さらには、CVD法による成膜においては、大がかりな装置が必要となり、装置自体が高価であるばかりでなく、真空系やプラズマ系等に多大なエネルギーを消費するため、製品のコスト高につながっている。

#### 【0005】

一方、上記のような大がかりな装置を必要とせずにタンタル酸化物膜を形成する方法として、タンタルアルコキシド等を基体上に塗布し、次いで熱処理する方法が開示されている（特許文献1参照。）。しかしこの方法によると、原料として用いられるタンタルアルコキシドが長期保存ができないという改善すべき欠点を有していた。すなわち、通常工業的に入手できる密閉容器中に密閉して保存しても、おそらく保存中の微小なリークにより空気中の酸素・水分が影響しているものと推定されるが、保存中に品質の劣化・変質が見られ、一定期間保存した

後の原料を使用して成膜を試みても安定した成膜が出来ないと言った問題点がある。そのため該材料の保存には乾燥かつ不活性雰囲気条件が必須であり、製造上の効率を減じているという問題があった。

【0006】

【非特許文献1】

応用物理 69 (9), p 1067 (2000)

【非特許文献2】

電子材料 2000年7月号, p 18

【特許文献1】

特開昭59-181413号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記問題を解決し、非誘電率が十分に大きく、リーク電流の少ない高品位のタンタル酸化物膜を容易にかつ効率的に形成できるとともに、高湿度条件の大気下でも長期保存が可能な、タンタル酸化物膜形成用組成物を提供することにある。さらには、高湿度条件下においてさえ高品位のタンタル酸化物膜を形成することができる方法を提供することにある。

また、本発明のさらに別の目的は、上記の組成物から形成された高品位なタンタル酸化物膜を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

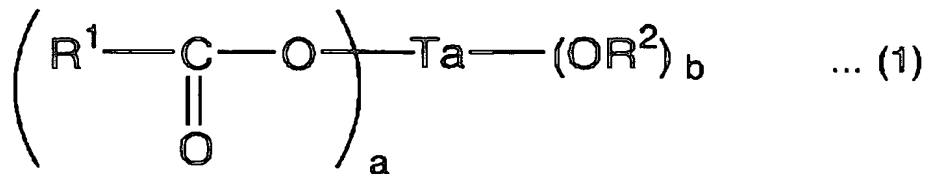
本発明によれば、本発明の上記課題は、第一にタンタルアルコキシドと、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物との反応生成物ならびに溶媒を含有するタンタル酸化物膜形成用組成物によって達成される。

本発明の上記課題は第二に、下記一般式(1)または(2)で表される構造を有する化合物、ならびに溶媒を含有する、タンタル酸化物膜形成用組成物によって達成される。

【0009】



【化3】

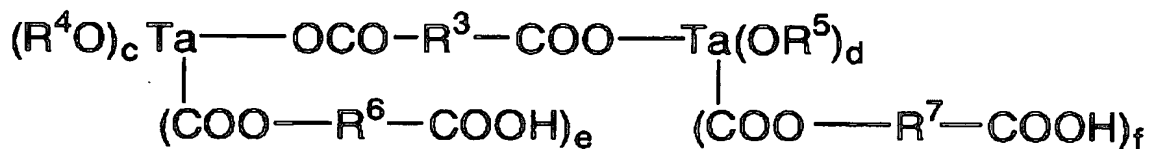


【0010】

(ここで、 $\text{R}^1$ は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン化アルキル基またはアミノ基であり、 $\text{R}^2$ は炭素数1～6のアルキル基であり、 $a$ は1～5の整数、 $b$ は5－ $a$ の整数である。)

【0011】

【化4】



... (2)

【0012】

(ここで、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ はそれぞれ独立に単結合、メチレン基、ハロゲン化メチレン基、炭素数2～6のアルキレン基、炭素数2～6のハロゲン化アルキレン基または炭素数2～6のアルキレン基もしくは炭素数2～6のハロゲン化アルキレン基の隣接する2個の炭素原子から水素原子もしくはハロゲン原子を除いて生ずる炭素－炭素二重結合を有する二価の基であり、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ はそれぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基であり、 $c$ および $e$ はそれぞれ0～4の整数であって、かつ $c + e = 4$ であり、 $d$ および $f$ はそれぞれ0～4の整数であって、かつ $d + f = 4$ である。)

【0013】

さらに本発明の上記目的は、少なくとも以下の工程を含むことを特徴とするタンタル酸化物膜の形成方法によって達成される。

(1) 基体上に、上記のタンタル酸化物膜形成用組成物の塗膜を形成する工程。

(2) 該塗膜に熱および／または光処理する工程。

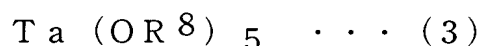
さらに本発明の上記目的は、上記のタンタル酸化物膜形成用組成物から形成されたタンタル酸化物膜によって達成される。

以下、本発明のタンタル酸化物膜形成用組成物の各成分について詳細に説明する。

#### 【0014】

##### タンタルアルコキシド

本発明で用いられるタンタルアルコキシドとしては、例えば下記式 (3)



(ここで  $\text{R}^8$  は炭素数 1～6 のアルキル基であり、5つの  $\text{R}^8$  はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

で表される化合物が好ましく用いられる。

タンタルアルコキシドの具体例としては、タンタルペンタメトキシド、タンタルペンタエトキシド、タンタルペンタイソプロポキシド、タンタルペンタブトキシド等が挙げられる。これらのうちタンタルペンタエトキシド、タンタルペンタイソプロポキシドおよびタンタルペンタブトキシドが好ましい。

これらのタンタルアルコキシドは単独でも 2 種以上併用することもできる。

#### 【0015】

##### カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物

本発明で用いられるカルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物としては、分子内に一個のカルボキシル基を有するカルボン酸、分子内に 2 個以上のカルボキシル基を有するカルボン酸および分子内に 2 個以上のカルボキシル基を有するカルボン酸の無水物を挙げることができる。

上記分子内に一個のカルボキシル基を有するカルボン酸の具体例としては、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、トリフルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、モノフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、モノクロロ酢酸、トリブromo酢酸、ジブromo酢酸、モノブromo酢酸、グリシン、アラニン、ロイシン等が挙げられる。

#### 【0016】

上記分子内に 2 個以上のカルボキシル基を有するカルボン酸の具体例としては、例えばシュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、スクシン酸、グルタル酸、アジピン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、クエン酸等が挙げられる。

上記分子内に 2 個以上のカルボキシル基を有するカルボン酸の無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水マロン酸、無水イタコン酸、無水スクシン酸等を挙げることができる。

これらのうち、分子内に一個のカルボキシル基を有するカルボン酸および分子内に 2 個以上のカルボキシル基を有するカルボン酸の無水物が好ましく用いられ、特に酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリブromo酢酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸が好ましい。

これらは単独で、または 2 種以上を混合して使用することができる。

#### 【0017】

タンタルアルコキシドと、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物との反応生成物

タンタルアルコキシドと、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物との反応生成物は上記タンタルアルコキシドと、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物との反応により得ることができる。

上記の反応は、タンタルアルコキシド 1 モルに対して、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物を好ましくは 0.1～100 モル、さらに好ましくは 0.5～50 モル、特に好ましくは 1～5 モルを用いて行うことができる。

反応温度は、好ましくは -30～150℃、より好ましくは 0～100℃、さらに好ましくは 0～70℃である。また、反応時間としては、好ましくは 30分～48 時間、より好ましくは 1 時間～24 時間、さらに好ましくは 3 時間～12 時間である。

反応圧は常圧でよいが、必要に応じて加圧下、または減圧下で実施することもできる。

## 【0018】

上記の反応は、必要に応じて適当な溶媒の存在下で行うことができる。

上記反応を行う際に、溶媒を使用する場合には、タンタルアルコキシド、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物ならびにこれらの反応生成物と反応しない溶媒を使用することが好ましい。

このような溶媒としては、例えば、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、その他の極性溶媒を挙げることができる。これらの具体例としては、例えば、炭化水素系溶媒として、*n*-ペンタン、シクロペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘプタン、*n*-オクタン、シクロオクタン、デカン、シクロデカン、ジシクロペンタジエン水素化物、ベンゼン、トルエン、キシレン、デュレン、インデン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、スクワラン等；

## 【0019】

エーテル系溶媒として、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、*p*-ジオキサン等；

エステル系溶媒として、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル等；

## 【0020】

その他の極性溶媒として、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、*N*-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、塩化メチレン、クロロホルム等が挙げられる。

これらのうち、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホ

キシド、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、塩化メチレン、クロロホルムが特に好ましく使用できる。

これらの溶媒は、単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0021】

タンタルアルコキシドとカルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物の反応を、上記のような溶媒の存在下で行う場合、溶媒の使用量はタンタルアルコキシド1gに対して、好ましくは1～100mL、さらに好ましくは5～50mL、特に好ましくは5～30mLである。

#### 【0022】

タンタルアルコキシドと、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物との反応を溶媒の存在下で実施する場合、溶媒の一部をモノアルコール類および／またはモノフェノール類に置き換えて実施することも可能である。

上記モノアルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、tert-ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、オクタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、グリセロールジメチルエーテル、グリセロールジエチルエーテル等を挙げることができる。

また、モノフェノール類としては、例えばフェノール、メチルフェノール、ジメチルフェノール、トリメチルフェノール、エチルフェノール、ジエチルフェノール、トリエチルフェノール等を挙げることができる。

#### 【0023】

溶媒の一部をモノアルコール類および／またはモノフェノール類に置き換えて上記反応を実施する場合、モノアルコール類およびモノフェノール類の総量は、全溶媒量に対して好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下である。ここでモノアルコール類および／またはモノフェノール類の使用量が上記

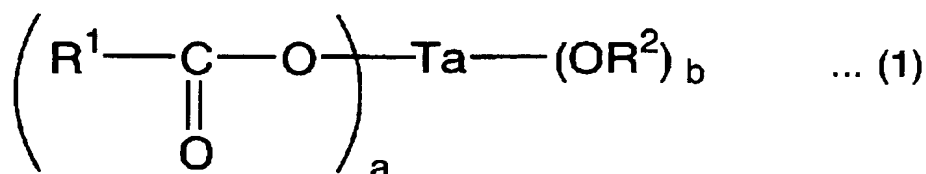
の値を超えると、タンタルアルコキシドと、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物との反応が十分に進行しない場合がある。

## 【0024】

上記の反応により生成する反応生成物は、例えば下記式(1)、(2)、(4)または(5)のようなものであることができる。

## 【0025】

## 【化5】

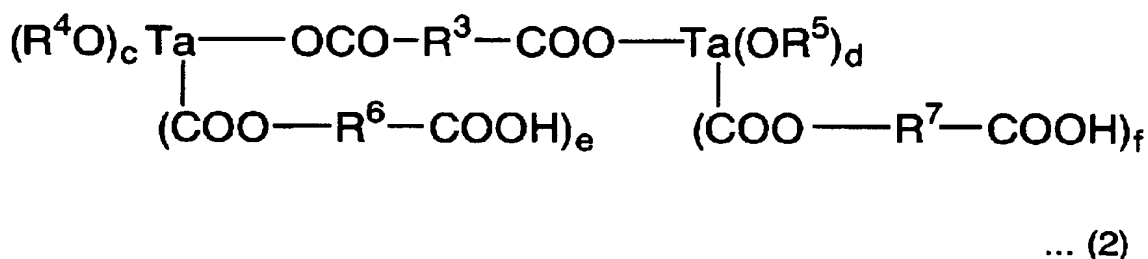


## 【0026】

(ここで、 $\text{R}^1$ は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン化アルキル基またはアミノ基であり、 $\text{R}^2$ は炭素数1～6のアルキル基であり、 $a$ は1～5の整数、 $b$ は5－ $a$ の整数である。)

## 【0027】

## 【化6】

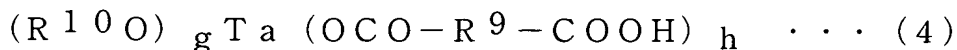


## 【0028】

(ここで、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ はそれぞれ独立に単結合、メチレン基、ハロゲン化メチレン基、炭素数2～6のアルキレン基、炭素数2～6のハロゲン化アルキレン基または炭素数2～6のアルキレン基もしくは炭素数2～6のハロゲン化アルキレン基の隣接する2個の炭素原子から水素原子もしくはハロゲン原子を除いて生ずる炭素－炭素二重結合を有する二価の基であり、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ はそれぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基であり、 $c$ および $e$ はそれぞれ0～4の整

数であって、かつ  $c + e = 4$  であり、 $d$  および  $f$  はそれぞれ  $0 \sim 4$  の整数であって、かつ  $d + f = 4$  である。)

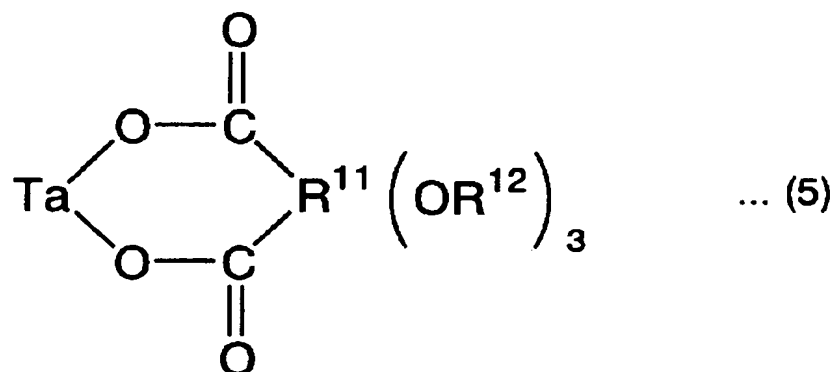
## 【0029】



(ここで、 $R^9$  は単結合、メチレン基、ハロゲン化メチレン基、炭素数  $2 \sim 6$  のアルキレン基、炭素数  $2 \sim 6$  のハロゲン化アルキレン基または炭素数  $2 \sim 6$  のアルキレン基もしくは炭素数  $2 \sim 6$  のハロゲン化アルキレン基の隣接する 2 個の炭素原子から水素原子もしくはハロゲン原子を除いて生ずる炭素-炭素二重結合を有する二価の基であり、 $R^{10}$  は炭素数  $1 \sim 6$  のアルキル基であり、 $h$  は  $1 \sim 5$  の整数であり、 $g$  は  $5 - h$  である。)

## 【0030】

## 【化7】



## 【0031】

(ここで、 $R^{11}$  は単結合、メチレン基、ハロゲン化メチレン基、炭素数  $2 \sim 6$  のアルキレン基、炭素数  $2 \sim 6$  のハロゲン化アルキレン基または炭素数  $2 \sim 6$  のアルキレン基もしくは炭素数  $2 \sim 6$  のハロゲン化アルキレン基の隣接する 2 個の炭素原子から水素原子もしくはハロゲン原子を除いて生ずる炭素-炭素二重結合を有する二価の基であり、 $R^{12}$  は炭素数  $1 \sim 6$  のアルキル基である。)

## 【0032】

上記式 (1) において、 $R^1$  としては炭素数  $1 \sim 6$  のアルキル基または炭素数  $1 \sim 6$  のハロゲン化アルキル基が好ましく、特にメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基が好ましい。 $R^2$  としてはエチル

基、プロピル基、ブチル基が好ましい。また、a の値としては、1 が好ましい。

上記式 (2) において、R<sup>3</sup>、R<sup>6</sup> および R<sup>7</sup> としては炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基の隣接する 2 個の炭素原子から水素原子を除いて生ずる炭素-炭素二重結合を有する二価の基が好ましく、特に基-CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>-、基-CH(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>-、が好ましい。R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> としてはエチル基、プロピル基、ブチル基が好ましい。また、c および d の値としては 4 が好ましく、e および f としては 0 が好ましい。

#### 【0033】

上記式 (4) において、R<sup>10</sup> としてはエチル基、プロピル基、ブチル基が好ましい。R<sup>9</sup> としては炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基の隣接する 2 個の炭素原子から水素原子を除いて生ずる炭素-炭素二重結合を有する二価の基が好ましく、特に基-CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>-、基-CH(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>- が好ましい。また、g の値としては、4 が好ましい。

上記式 (5) において、R<sup>11</sup> としては炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基の隣接する 2 個の炭素原子から水素原子を除いて生ずる炭素-炭素二重結合を有する二価の基が好ましく、特に基-CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>-、基-CH(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>- が好ましい。R<sup>12</sup> としてはエチル基、プロピル基、ブチル基が好ましい。

#### 【0034】

タンタルアルコキシドと、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物との反応生成物が上記したいずれの構造をとるかは、使用するカルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物の種類およびタンタルアルコキシドに対する使用量に依存する。例えば、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物として、分子内に一個のカルボキシル基を有するカルボン酸を使用した場合は、上記式 (1) のような構造をとると考えられる。

#### 【0035】

一方、分子内に 2 個以上のカルボキシル基を有するカルボン酸またはその無水物を使用した場合には、上記式 (2)、(4) および (5) のうちの少なくとも一つの構造をとるものと考えられる。



例えば、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物としてマレイン酸またはシトラコン酸を使用した場合には、上記式(2)の構造が主となる。

本発明のタンタル酸化物膜形成用組成物において、上記のような反応生成物は単独で含有されていてもよく、また2種以上が混合して含有されていてもよい。

#### 【0036】

##### 溶媒

本発明のタンタル酸化物膜形成用組成物は、上記のタンタルアルコキシドと、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物との反応生成物、ならびに溶媒を必須成分として含有する。

本発明の組成物に使用できる溶媒としては、上記の反応生成物および後述する任意添加成分を溶解または分散し、これらと反応しないものを好適に使用できる。このような溶媒としては、タンタルアルコキシドと、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物との反応の際に使用できるものとして挙げた溶媒が好ましく使用できる。


#### 【0037】

また、アルコール系溶媒は、タンタルアルコキシドと、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物との反応生成物にアルコキシ基が残存している場合これと反応する場合があるが、このことは本発明の効果を減殺するものではなく、アルコール系溶媒も本発明の組成物の溶媒として好適に使用できる。

このようなアルコール系溶媒としては、タンタルアルコキシドと、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物との反応の際に併用できるものとして挙げたアルコール系溶媒が好ましく使用できる。

#### 【0038】

これらの溶媒のうち、モノアルコール系溶媒およびエーテル系溶媒が好ましく、さらに好ましくはプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジ



エチレングリコールメチルエチルエーテルであり、なかでもプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、およびジエチレングリコールメチルエチルエーテルが特に好ましい。

これら溶媒は単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

#### 【0039】

なお、これら溶媒は、前記したタンタルアルコキシドと、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物との反応工程において溶媒を使用した場合、当該溶媒を除去せずそのまま本発明の組成物の溶媒として使用してもよいし、反応後に一旦溶媒を除去し、必要に応じてタンタルアルコキシドと、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物との反応生成物の精製を行った後、改めて溶媒を添加してもよい。また、反応工程で使用した溶媒を除去せず、さらに溶媒を追加して本発明の組成物としてもよい。

#### 【0040】

##### 任意添加成分

本発明のタンタル酸化物膜形成用組成物は、上記のタンタルアルコキシドと、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物との反応生成物ならびに溶媒を必須成分として含有するが、本発明の効果を減殺しない限りにおいて、その他の成分を任意的に添加することができる。

このような任意添加成分としては、例えばオルトカルボン酸エステル、界面活性剤、金属酸化物の粒子等を挙げることができる。

#### 【0041】

##### オルトカルボン酸エステル

オルトカルボン酸エステルは、本発明の組成物の耐水性をさらに向上するために添加することができる。

本発明に使用できるオルトカルボン酸エステルとしては、例えば、オルトカルボン酸のアルキルエステル、オルトカルボン酸のアリールエステル等が挙げられる。

#### 【0042】

オルトカルボン酸のアルキルエステルの具体例としては、例えば、  
オルト蟻酸トリメチル、オルト蟻酸トリエチル、オルト蟻酸トリプロピル、オルト蟻酸トリブチル、オルト蟻酸トリペンチル、オルト蟻酸ジエチルプロピル、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル、オルト酢酸トリプロピル、オルト酢酸トリブチル、オルト酢酸トリペンチル、オルト酢酸ジエチルプロピル、オルトプロピオン酸トリメチル、オルトプロピオン酸トリエチル、オルトプロピオン酸トリプロピル、オルトプロピオン酸トリブチル、オルトプロピオン酸トリペンチル、オルトプロピオン酸ジエチルプロピル、オルト酪酸トリメチル、オルト酪酸トリエチル、オルト酪酸トリプロピル、オルト酪酸トリブチル、オルト酪酸トリペンチル、オルト酪酸ジエチルプロピル、オルトラウリン酸トリメチル、オルトラウリン酸トリエチル、オルトラウリン酸トリプロピル、オルトラウリン酸トリブチル、オルトラウリン酸トリペンチル、オルトラウリン酸ジエチルプロピル、オルト安息香酸トリメチル、オルト安息香酸トリエチル、オルト安息香酸トリプロピル、オルト安息香酸トリブチル、オルト安息香酸トリペンチル、オルト安息香酸ジエチルプロピル、オルト乳酸トリメチル、オルト乳酸トリエチル、オルト乳酸トリプロピル、オルト乳酸トリブチル、オルト乳酸トリペンチル、オルト乳酸ジエチルプロピル等を挙げることができる。

#### 【0043】

オルトカルボン酸のアリールエステルの具体例としては、例えば、オルト蟻酸トリフェニル、オルト酢酸トリフェニル、オルトプロピオン酸トリフェニル、オルト酪酸トリフェニル、オルトラウリン酸トリフェニル、オルト安息香酸トリフェニル、オルト乳酸トリフェニル等を挙げることができる。

これらオルトカルボン酸エステルのうち、耐水性向上の効果から、オルトカルボン酸のアルキルエステルが好ましく、特にオルトカルボン酸のメチルエステルおよびオルトカルボン酸のエチルエステルが好ましい。好ましい具体例としては、オルト蟻酸トリメチル、オルト蟻酸トリエチルおよびオルト安息香酸トリメチルが特に好適である。

これらのオルトカルボン酸エステルは、単独でもあるいは2種以上の混合物としても使用できる。

## 【0044】

界面活性剤

界面活性剤は、本発明の組成物の塗布性を向上し、また形成されるタンタル酸化物膜の膜厚均一性を向上するために添加することができる。

このような界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤が挙げられる。

上記フッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキル基含有硫酸エステル塩、パーフルオロアルキル基含有スルホン酸塩、パーフルオロアルキル基含有スルホこはく酸塩、パーフルオロアルキル基含有リン酸エステル塩、パーフルオロアルキルトリアルキルアンモニウム塩、パーフルオロアルキルポリオキシエチレン、パーフルオロアルキルベタイン等が挙げられる。

上記シリコーン系界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体等が挙げられる。

上記非イオン系界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等が挙げられる。

## 【0045】

金属酸化物の粒子

金属酸化物の粒子は、形成されるタンタル酸化物膜をさらに緻密な膜とするために添加することができる。

このような金属酸化物の粒子としては、例えば、酸化タンタル、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ケイ素等を挙げることができる。

これらの金属酸化物の微粒子の形状としては、球状、多面体状、筒状等適宜の形状のものを使用することができるが、球状（真球状のみならず略球状であるものも含む）が好ましい。

金属酸化物の粒径としては、好ましくは1～100nmであり、さらに好ましくは1～10nmである。

## 【0046】

各成分の添加量

本発明のタンタル酸化物膜形成用組成物は、タンタルアルコキシドと、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物との反応生成物ならびに溶媒を必須成分として含有し、さらに上記した任意添加成分を必要に応じて含有する。

本発明の本発明のタンタル酸化物膜形成用組成物中に含有されるタンタルアルコキシドと、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物との反応生成物の添加量は、目的とするタンタル酸化物膜の厚さ等により適宜の値とすることができるが、好ましくは組成物全体に対して0.1～50重量%であり、さらに好ましくは5～20重量%である。

#### 【0047】

また、本発明のタンタル酸化物膜形成用組成物がオルトカルボン酸エステルを含有するものである場合、その添加量は好ましくは組成物全体に対して20重量%以下であり、さらに好ましくは10重量%以下である。

本発明のタンタル酸化物膜形成用組成物が界面活性剤を含有するものである場合、その添加量は好ましくは組成物全体に対して5重量%以下であり、さらに好ましくは3重量%以下である。

本発明のタンタル酸化物膜形成用組成物が金属酸化物の微粒子を含有するものである場合、その添加量は好ましくは組成物全体に対して30重量%以下であり、さらに好ましくは10重量%以下である。

さらに、本発明のタンタル酸化物膜形成用組成物中の溶媒を除いた成分の含有量は、組成物全体に対して好ましくは0.1～50重量%であり、さらに好ましくは5～20重量%である。

#### 【0048】

上記のような本発明のタンタル酸化物膜形成用組成物は、後述する実施例でも明らかなように、通常工業的に入手できる密閉容器中における高湿度下での長期保存が可能である。例えば、ラボラン・スクリュ管瓶No. 5（容量20 mL、アズワン（株）製）に10 mLの組成物を入れて密閉保存する場合、湿度3 g/m<sup>3</sup>の条件下において、従来知られているタンタル酸化物膜形成用組成物は1月程度の保存しかできなかったのに対し、本発明の組成物は3月保存後に使用し

ても所期の性能を持つタンタル酸化物膜を得ることができる。また、湿度  $9\text{ g/m}^3$  の条件下において、従来知られているタンタル酸化物膜形成用組成物は 2 週間程度の保存しかできなかったのに対し、本発明の組成物は 1 月保存後に使用しても所期の性能を持つタンタル酸化物膜を得ることができる。

なお、本発明のタンタル酸化物膜形成用組成物は、必要に応じて孔径  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  程度のフィルターを用いて濾過した後に使用に供することもできる。

#### 【0049】

##### タンタル酸化物膜の形成方法

次に、タンタル酸化物膜の形成方法について述べる。

本発明のタンタル酸化物膜の形成方法は、少なくとも以下の工程を含むものである。

- (1) 基体上に、上記のタンタル酸化物膜形成用組成物の塗膜を形成する工程。
- (2) 該塗膜に熱および／または光処理する工程。

#### 【0050】

##### (1) 基体上に、上記のタンタル酸化物膜形成用組成物の塗膜を形成する工程

まず上記の組成物を、基体上に塗布して本発明の組成物の塗膜を形成する。ここで使用できる基体の材質としては、例えば、ガラス、金属、プラスチック、セラミックスなどを挙げることができる。ガラスとしては、例えば石英ガラス、ホウ珪酸ガラス、ソーダガラス、鉛ガラスなどが使用できる。金属としては、例えば金、銀、銅、ニッケル、シリコン、アルミニウム、鉄の他ステンレス鋼などが使用できる。プラスチックとしては、例えばポリイミド、ポリエーテルスルホン、ノルボルネン系開環重合体およびその水素添加物等が挙げられる。なお、次工程において熱処理を行う場合には、その温度に耐えられる材質のものを使用すべきである。このとき、基体の表面形状は平面でも段差のある非平面でもよく、曲面でもよい。またその立体形状は特に限定されない。例えば塊状、板状、筒状、フィルム形状等であることができる。

#### 【0051】

上記組成物の塗布に際しては、塗布方法は特に限定されず、例えばスピンコート、ディップコート、フローコート、カーテンコート、ロールコート、スプレー

コート、バーコート、インクジェット、印刷法の如き適宜の方法により実施することができる。塗布は1回行ってもよく、または複数回重ね塗りすることもできる。好適な塗膜の厚みは所望のタンタル酸化物膜の厚さに応じて適宜設定することができる。その際、次工程の熱および/または光処理により、膜厚が通常減少するので、組成物塗膜の膜厚設定の際には、そのことを考慮して行うべきである。例えば、タンタル酸化物膜の膜厚として $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ としたい場合には組成物塗膜の膜厚を、 $0.015 \sim 15 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、また、タンタル酸化物膜の膜厚を $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ としたい場合には、組成物塗膜の膜厚を $0.008 \sim 1.5 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。なお、上記した組成物塗膜の膜厚は、溶媒除去後の膜厚として理解されるべきである。

#### 【0052】

本発明において上記塗膜形成工程は、湿度（雰囲気中の水蒸気含有量）の影響を受けることなく実施でき、例えば、 $5 \text{ g/m}^3$ を超える湿度の雰囲気下で塗膜を形成しても高品位のタンタル酸化物膜を得ることができ、さらに、 $11 \text{ g/m}^3$ 以上の湿度の雰囲気下、特に $15 \text{ g/m}^3$ 以上の湿度の雰囲気下で塗膜を形成しても高品位のタンタル酸化物膜を得ることができる。なお、従来知られているタンタル酸化物膜形成用組成物の場合には、塗膜形成工程の雰囲気湿度の影響を強く受け、例えば $9 \text{ g/m}^3$ 以上の雰囲気において塗膜を形成すると得られるタンタル酸化物膜はその性能が不十分となる傾向がみられた。

#### 【0053】

##### (2) 該塗膜に熱および/または光処理する工程

次いで、上記のように形成した塗膜を熱および/または光処理によりタンタル酸化物膜に変換することができる。

上記熱処理の温度は、 $200^\circ\text{C}$ 以上とするのが好ましく、より好ましくは $300 \sim 900^\circ\text{C}$ であり、さらに好ましくは $350 \sim 800^\circ\text{C}$ である。加熱時間は膜厚等により適宜設定することができる。例えば高品位の膜を得るには5分間以上加熱するのが好ましく、より好ましくは $15 \sim 90$ 分間であり、さらに好ましくは $30 \sim 60$ 分間である。

上記加熱処理工程の際の雰囲気としては、例えば純酸素を他の不活性気体、例

例えば窒素、ヘリウム、もしくはアルゴンなどと混合した混合ガスまたは空気を使用することができる。加熱処理工程の際の雰囲気は、空気中でも十分であるが、酸素濃度が高い方が好ましい。酸素濃度として10%以上の酸素濃度の雰囲気下で加熱すると、高品位のタンタル酸化物膜を安定して得ることができ、好ましい。

#### 【0054】

上記光処理の際に使用する光源としては、低圧あるいは高圧の水銀ランプ、重水素ランプあるいはアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガス放電光の他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザーなどを使用することができる。これらの光源の波長は特に限定されないが、170nm～600nmの波長を含むものが好ましい。特に好ましくは、波長253nmの光を含むものである。

露光量としては、好ましくは1,000～200,000J/m<sup>2</sup>であり、さらに好ましくは5,000～100,000J/m<sup>2</sup>である。

光処理時の雰囲気としては、上記した加熱処理時と同様の雰囲気を使用することができる。これらの光処理時の温度は適宜の温度とすることができる。例えば、室温程度で実施してもよいし、後述するように上記の過熱工程と同時に行うこともできる。

また光照射に際しては、適当なパターンマスクを介して、特定部位のみに照射してもよい。

#### 【0055】

上記の熱処理、光処理は、どちらかの工程のみを実施してもよいが、より高品位なタンタル酸化物膜を得るためには、熱処理および光処理の双方を実施することが好ましい。その際の処理順は任意に設定することができ、また、同時に実施してもよい。

得られるタンタル酸化物膜は、熱処理および／または光処理の条件により、アモルファス状にも結晶状態にもすることができる。例えば、熱処理工程の際の温度が450℃未満ではアモルファス状のタンタル酸化物膜が得られる傾向にあり



、450℃以上では、結晶状のタンタル酸化物膜が得られる傾向がある。

上記のように形成されたタンタル酸化物膜は、必要に応じてさらに酸素プラズマやUV-オゾン処理を施すこともできる。

#### 【0056】

##### タンタル酸化物膜

上記の如くして得られるタンタル酸化物膜は、膜厚が好ましくは0.001～10μm、より好ましくは0.005～1μmである。

本発明のタンタル酸化物膜は、後述する実施例から明らかなように、大きな比誘電率をもち、またリーク電流が少ないものである。DRAMに使用するキャパシタ用絶縁膜やゲート絶縁膜等、半導体デバイス用絶縁膜等に好適に使用できるほか、反射防止膜、パッシベーション膜、バリア膜等として好適に使用することができる。

なお、半導体デバイス用絶縁膜として使用するためには、通常、リーク電流が電界強度1.5V/cmのとき $10^{-6}$ A/cm<sup>2</sup>以下であり、比誘電率が18以上であることが要求されるが、本発明のタンタル酸化物膜はこれら要求性能を満たすものである。

#### 【0057】

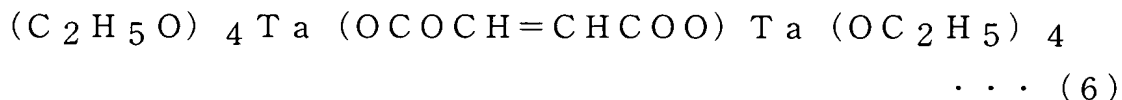
##### 【実施例】

次に、本発明を下記実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例、比較例中、「室温」とは23℃を表す。

##### 合成例1

十分窒素置換を行った500mLナス型フラスコに、窒素雰囲気下、タンタルペンタエトキシド10g(25mmol)とテトラヒドロフラン(THF)100mLを仕込み、室温で攪拌下、無水マレイン酸2.4g(25mmol)をテトラヒドロフラン40mLに溶かし、室温で1時間かけて滴下した。その後さらに室温で5時間攪拌した。反応液は無色透明のままやや粘度が増加した。この反応混合物の一部をとり、<sup>1</sup>H-NMRにより分析したところ、この反応混合物は、下記式(6)で表される化合物であることが推定された。図1に生成物の<sup>1</sup>H

—NMRチャートを示す。



次いで、プロピレングリコールモノメチルエーテルを加えてテトラヒドロフランを減圧下で除去して溶液を調製した。ここで調整した溶液の一部をとり、空气中、200℃で60分加熱したところ、残存した固形物の質量は加熱前の質量の10%に相当する質量であった。

#### 【0058】

##### 合成例2

十分窒素置換を行った500mLナス型フラスコに、窒素雰囲気下、タンタルペンタエトキシド10g(25mmol)とプロピレングリコールモノメチルエーテル60mLを仕込み、室温で攪拌下、無水シトラコン酸2.7g(25mmol)をプロピレングリコールモノメチルエーテル40mLに溶かし室温で1時間かけて滴下した。その後さらに室温で5時間攪拌することにより、反応液は無色透明のままやや粘度が増加した。この反応混合物溶液の一部をとり、<sup>1</sup>H-NMRにより分析した。図2に生成物の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す。

また、ここで調整した反応混合物溶液の一部をとり、空气中、200℃で60分加熱したところ、残存した固形物の質量は加熱前の質量の10%に相当する質量であった。

#### 【0059】

##### 合成例3

十分窒素置換を行った500mLナス型フラスコに、窒素雰囲気下、タンタルペンタエトキシド10g(25mmol)とプロピレングリコールモノメチルエーテル60mLを仕込み、室温で攪拌下、トリフルオロ酢酸2.8g(25mmol)をプロピレングリコールモノメチルエーテル40mLに溶かし、室温で1時間かけて滴下した。その後さらに室温で5時間攪拌することにより、反応液は無色透明のままやや粘度が増加した。この反応混合物溶液の一部をとり、<sup>1</sup>H-

NMRにより分析した。図3に生成物の $^1\text{H}$ -NMRチャートを示す。

ここで調整した反応混合物溶液の一部をとり、空气中、 $200^\circ\text{C}$ で60分加熱したところ、残存した固形物の質量は加熱前の質量の10%に相当する質量であった。

#### 【0060】

##### 合成例4

十分窒素置換を行った500 mLナス型フラスコに、窒素雰囲気下、タンタルペンタエトキシド10 g ( $25\text{ mmol}$ )とテトラヒドロフラン (THF) 60 mLを仕込み、室温で攪拌下、マレイン酸2.9 g ( $25\text{ mmol}$ )をテトラヒドロフラン40 mLに溶かし室温で1時間かけて滴下した。その後さらに室温で5時間攪拌した。反応液は無色透明のままやや粘度が増加した。

次いで、プロピレングリコールモノメチルエーテルを加えテトラヒドロフランを減圧下で除去し、溶液を調整した。ここで調整した溶液の一部をとり、空气中、 $200^\circ\text{C}$ で60分加熱したところ、残存した固形物の質量は加熱前の質量の10%に相当する質量であった。

#### 【0061】

##### タンタル酸化物膜の形成

##### 実施例1

合成例1で得られた溶液を、孔径が $0.2\ \mu\text{m}$ のテフロン (登録商標) 製フィルターで濾過し、タンタル酸化物膜形成用組成物とした。

次いでこの組成物を、白金が200 nm厚でコートされたシリコン基板上に、湿度 $15\text{ g/m}^3$ の雰囲気下にて2000 rpmでスピンコートにより膜厚30 nmで塗布し、 $145^\circ\text{C}$ で3分加熱し、溶媒を除去した。溶媒除去後の膜厚は18 nmであった。

その後、酸素中で、波長253 nmにおける露光量が50,000  $\text{J/m}^2$ となるよう光処理を行ない、次いで空气中 $370^\circ\text{C}$ で30分加熱したところ、基板上に透明な膜が得られた。この膜の膜厚は15 nmであった。この操作を繰り返すことにより、厚さ30 nmの無色透明の膜を得た。この膜のESCAスペクトルを測定したところ、この膜はタンタル酸化物であることが判った。また、得ら

れた膜のリーク電流は、電界強度  $1.5 \text{ V/cm}$  のとき  $10^{-9} \text{ A/cm}^2$  であり、比誘電率は 24.8 であった。

#### 【0062】

##### 実施例 2

合成例 2 で得られた反応混合物溶液を、孔径が  $0.2 \mu\text{m}$  のテフロン（登録商標）製フィルターで濾過し、タンタル酸化物膜形成用組成物とした。

次いでこの組成物を、白金が  $200 \text{ nm}$  厚でコートされたシリコン基板上に、湿度  $15 \text{ g/m}^3$  の雰囲気下にて  $2000 \text{ rpm}$  でスピコートにより膜厚  $32 \text{ nm}$  で塗布し、 $145^\circ\text{C}$  で 3 分加熱し、溶媒を除去した。溶媒除去後の膜厚は  $19 \text{ nm}$  であった。

その後、酸素中で、波長  $253 \text{ nm}$  における露光量が  $50,000 \text{ J/m}^2$  となるよう光処理を行ない、次いで空气中  $400^\circ\text{C}$  で 30 分加熱したところ、基板上に透明な膜が得られた。この膜の膜厚は  $17 \text{ nm}$  であった。この操作を繰り返すことにより、厚さ  $35 \text{ nm}$  の無色透明の膜を得た。この膜の ESCA スペクトルを測定したところ、この膜はタンタル酸化物であることが判った。また、得られた膜のリーク電流は、電界強度  $1.5 \text{ V/cm}$  のとき  $10^{-9} \text{ A/cm}^2$  であり、比誘電率は 25.9 であった。

#### 【0063】

##### 実施例 3

合成例 3 で得られた反応混合物溶液を、孔径が  $0.2 \mu\text{m}$  のテフロン（登録商標）製フィルターで濾過し、タンタル酸化物膜形成用組成物とした。

次いでこの組成物を、白金が  $200 \text{ nm}$  厚でコートされたシリコン基板上に、湿度  $15 \text{ g/m}^3$  の雰囲気下にて  $2000 \text{ rpm}$  でスピコートにより膜厚  $35 \text{ nm}$  で塗布し、 $145^\circ\text{C}$  で 3 分加熱し、溶媒を除去した。溶媒除去後の膜厚は  $22 \text{ nm}$  であった。

その後、酸素中で、波長  $253 \text{ nm}$  における露光量が  $30,000 \text{ J/m}^2$  となるよう光処理を行ない、次いで空气中  $370^\circ\text{C}$  で 30 分加熱したところ、基板上に透明な膜が得られた。この膜の膜厚は  $18 \text{ nm}$  であった。この操作を繰り返すことにより、厚さ  $37 \text{ nm}$  の無色透明の膜を得た。この膜の ESCA スペクトル

ルを測定したところ、この膜はタンタル酸化物であることが判った。また、得られた膜のリーク電流は、電界強度  $1.5 \text{ V/cm}$  のとき  $10^{-8} \text{ A/cm}^2$  であり、比誘電率は  $25.1$  であった。

#### 【0064】

##### 実施例 4

合成例 4 で得られた溶液  $10 \text{ mL}$  をラボラン・スクリュ管瓶 No. 5 (容量  $20 \text{ mL}$ 、アズワン (株) 製) に密封し、室温、湿度  $9 \text{ g/m}^3$  の環境下で 1 月間保存した。それを、孔径が  $0.2 \mu\text{m}$  のテフロン (登録商標) 製フィルターで濾過してタンタル酸化物膜形成用組成物とした。

次いでこの組成物を、白金が  $200 \text{ nm}$  厚でコートされたシリコン基板上に、湿度  $15 \text{ g/m}^3$  の雰囲気下にて  $2000 \text{ rpm}$  でスピコートにより膜厚  $35 \text{ nm}$  で塗布し、 $145^\circ\text{C}$  で 3 分加熱し、溶媒を除去した。溶媒除去後の膜厚は  $22 \text{ nm}$  であった。

その後、酸素中で、波長  $253 \text{ nm}$  における露光量が  $50,000 \text{ J/m}^2$  となるよう光処理を行ない、次いで空气中  $370^\circ\text{C}$  で 30 分加熱したところ、基板上に透明な膜が得られた。この膜の膜厚は  $20 \text{ nm}$  であった。この操作を繰り返すことにより、厚さ  $42 \text{ nm}$  の無色透明の膜を得た。この膜の ESCA スペクトルを測定したところ、この膜はタンタル酸化物膜であることが判った。また、得られた膜のリーク電流は電界強度  $1.5 \text{ V/cm}$  のとき  $10^{-8} \text{ A/cm}^2$  であり、比誘電率は  $24.5$  であった。

従来知られているタンタル組成物膜形成用組成物は、湿度  $9 \text{ g/m}^3$  程度の高湿度下では同様の密封条件において 2 週間保存が限界であったが、本発明のタンタル酸化物膜形成用組成物は 1 月間保存した後に使用しても、高品位のタンタル酸化物膜を形成できることが確認された。

#### 【0065】

##### 実施例 5

合成例 4 で得られた溶液  $10 \text{ mL}$  をラボラン・スクリュ管瓶 No. 5 (容量  $20 \text{ mL}$ 、アズワン (株) 製) に密封し、室温、湿度  $3 \text{ g/m}^3$  の環境下で湿度 3 月間保存した。それを孔径が  $0.2 \mu\text{m}$  のテフロン (登録商標) 製フィルター

で濾過してタンタル酸化物膜形成用組成物とした。

次いでこの組成物を、白金が200 nm厚でコートされたシリコン基板上に、湿度15 g/m<sup>3</sup>の雰囲気下にて2000 rpmでスピコートにより膜厚33 nmで塗布し、145℃で3分加熱し、溶媒を除去した。溶媒除去後の膜厚は22 nmであった。

その後、酸素中で、波長253 nmにおける露光量が50,000 J/m<sup>2</sup>となるよう光処理を行ない、次いで空气中370℃で30分加熱したところ、基板上に透明な膜が得られた。この膜の膜厚は20 nmであった。この操作を繰り返すことにより、厚さ40 nmの無色透明の膜を得た。この膜のESCAスペクトルを測定したところ、この膜はタンタル酸化物膜であることが判った。

また、得られた膜のリーク電流は電界強度1.5 V/cmのとき10<sup>-8</sup> A/cm<sup>2</sup>であり、比誘電率は25.2であった。

従来知られているタンタル組成物膜形成用組成物は、湿度3 g/m<sup>3</sup>程度の湿度下では同様の密封条件において1月間保存が限界であったが、本発明のタンタル酸化物膜形成用組成物は3月間保存した後に使用しても、高品位のタンタル酸化物膜を形成できることが確認された。

#### 【0066】

##### 実施例 6

合成例1で得られた溶液を室温、湿度9 g/m<sup>3</sup>の雰囲気下で24時間開放し保存した。それを孔径が0.2 μmのテフロン（登録商標）製フィルターで濾過してタンタル酸化物膜形成用組成物を調製した。

次いでこの組成物を、白金が200 nm厚でコートされたシリコン基板上に、湿度15 g/m<sup>3</sup>の雰囲気下にて2000 rpmでスピコートにより膜厚33 nmで塗布し、145℃で3分加熱し、溶媒を除去した。溶媒除去後の膜厚は23 nmであった。

その後、酸素中で、波長253 nmにおける露光量が50,000 J/m<sup>2</sup>となるよう光処理を行ない、次いで空气中370℃で30分加熱したところ、基板上に透明な膜が得られた。この膜の膜厚は21 nmであった。この操作を繰り返すことにより、厚さ43 nmの無色透明の膜を得た。この膜のESCAスペクト

ルを測定したところ、この膜はタンタル酸化物膜であることが判った。また、得られた膜のリーク電流は、 $1.5\text{ V/cm}$ のとき $10^{-8}\text{ A/cm}^2$ であり、比誘電率は24.9であった。

本発明のタンタル酸化物膜形成用組成物は、湿度 $9\text{ g/m}^3$ の雰囲気下で24時間開放保存後の溶液でも使用可能であることが確認された。

#### 【0067】

##### 実施例7

合成例1で得られた溶液を孔径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のテフロン（登録商標）製フィルターで濾過し、タンタル酸化物膜形成用組成物とした。

次いでこの組成物を、湿度 $13\text{ g/m}^3$ の雰囲気下にて、白金が $200\text{ nm}$ 厚でコートされたシリコン基板上に $2000\text{ rpm}$ でスピコートにより膜厚 $33\text{ nm}$ で塗布し、 $145^\circ\text{C}$ にて3分加熱し、溶媒を除去した。溶媒除去後の膜厚は $19\text{ nm}$ であった。

その後、空气中 $370^\circ\text{C}$ で30分加熱したところ、基板上に透明な膜が得られた。この膜の膜厚は $17\text{ nm}$ であった。この操作を繰り返し、2層塗りを行ない膜厚は $35\text{ nm}$ の膜を得た。この膜のESCAスペクトルを測定したところ、この膜はタンタル酸化物膜であることが判った。また、得られた膜のリーク電流は $1.5\text{ V/cm}$ のとき $10^{-6}\text{ A/cm}^2$ であり、比誘電率は19.2であった。

#### 【0068】

##### 実施例8

合成例2で得られた反応混合物溶液 $10\text{ g}$ にオルト酢酸エチル $1\text{ g}$ を加え、孔径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のテフロン（登録商標）製フィルターで濾過してタンタル酸化物膜形成用組成物を調製した。

次いでこの組成物を、白金が $200\text{ nm}$ 厚でコートされたシリコン基板上に、湿度 $15\text{ g/m}^3$ の雰囲気下にて $2000\text{ rpm}$ でスピコートにより膜厚 $31\text{ nm}$ で塗布し、 $145^\circ\text{C}$ で3分加熱し、溶媒を除去した。溶媒除去後の膜厚は $20\text{ nm}$ であった。

その後、酸素中で、波長 $253\text{ nm}$ における露光量が $50,000\text{ J/m}^2$ と

なるよう光処理を行ない、次いで空气中 370℃で30分加熱したところ、基板上に透明な膜が得られた。この膜の膜厚は16 nmであった。同様の方法を2回繰り返すことにより、厚さ32 nmの無色透明の膜を得た。この膜のESCAスペクトルを測定したところ、この膜はタンタル酸化物であることが判った。

得られた膜のリーク電流は1.5 V/cmのとき $10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>であり、比誘電率は22.8であった。

#### 【0069】

##### 参考例 1

タンタルペンタエトキシド10重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテル90重量部に溶解した溶液10 mLをラボラン・スクリュ管瓶No. 5（容量20 mL、アズワン（株）製）に密封し、湿度9 g/m<sup>3</sup>の環境下、室温にて、2週間保存した。得られた溶液を孔径が0.2 μmのテフロン（登録商標）製フィルターで濾過した。

次いでこの濾液を、白金が200 nm厚でコートされたシリコン基板上に、湿度15 g/m<sup>3</sup>の雰囲気下にて2000 rpmでスピコートにより膜厚35 nmで塗布し、145℃で3分加熱し、溶媒を除去した。溶媒除去後の膜厚は24 nmであった。

その後、酸素中で、波長253 nmにおける露光量が50,000 J/m<sup>2</sup>となるよう光処理を行ない、次いで空气中370℃で30分加熱したところ、基板上に透明な膜が得られた。この膜の膜厚は21 nmであった。同様の方法を2回繰り返すことにより、厚さ43 nmの無色透明の膜を得た。この膜のESCAスペクトルを測定したところ、この膜はタンタル酸化物であることが判った。得られた膜のリーク電流は1.5 V/cmのとき $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>、比誘電率は18.3であった。

#### 【0070】

##### 比較例 1

参考例1で使用した溶液につき、同一の密閉条件の下さらに2週間保存を継続した（合計4週間、室温、湿度9 g/m<sup>3</sup>の環境下で密閉保存したこととなる）。得られた溶液を孔径が0.2 μmのテフロン（登録商標）製フィルターで濾



過した。

次いでこの濾液を、白金が200 nm厚でコートされたシリコン基板上に、湿度 $15\text{ g/m}^3$ の雰囲気下にて2000 rpmでスピコートにより膜厚33 nmで塗布し、145℃で3分加熱し、溶媒を除去した。溶媒除去後の膜厚は24 nmであった。

その後、酸素中で、波長253 nmにおける露光量が $50,000\text{ J/m}^2$ となるよう光処理を行ない、次いで空气中370℃で30分加熱したところ、基板上に透明な膜が得られた。この膜の膜厚は20 nmであった。同様の方法を2回繰り返すことにより、厚さ40 nmの無色透明の膜を得た。この膜のESCAスペクトルを測定したところ、この膜はタンタル酸化物であることが判った。得られた膜のリーク電流は $1.5\text{ V/cm}$ のとき $10^{-2}\text{ A/cm}^2$ 、比誘電率は10.1であった。

#### 【0071】

#### 参考例2

タンタルペンタエトキシド10重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテル90重量部に溶解した溶液10 mLをラボラン・スクリュ管瓶No. 5（容量20 mL、アズワン（株）製）に密封し、湿度 $3\text{ g/m}^3$ の環境下、室温にて、1月間保存した。得られた溶液を孔径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のテフロン（登録商標）製フィルターで濾過した。

次いでこの濾液を、白金が200 nm厚でコートされたシリコン基板上に、湿度 $15\text{ g/m}^3$ の雰囲気下にて2000 rpmでスピコートにより膜厚33 nmで塗布し、145℃で3分加熱し、溶媒を除去した。溶媒除去後の膜厚は24 nmであった。

その後、酸素中で、波長253 nmにおける露光量が $50,000\text{ J/m}^2$ となるよう光処理を行ない、次いで空气中370℃で30分加熱したところ、基板上に透明な膜が得られた。この膜の膜厚は21 nmであった。同様の方法を2回繰り返すことにより、厚さ42 nmの無色透明の膜を得た。この膜のESCAスペクトルを測定したところ、この膜はタンタル酸化物であることが判った。得られた膜のリーク電流は $1.5\text{ V/cm}$ のとき $10^{-7}\text{ A/cm}^2$ 、比誘電率は2

2. 5であった。

【0072】

#### 比較例 2

参考例 2 で使用した溶液につき、同一の密閉条件の下さらに 2 月間保存を継続した（合計 3 月間、室温、湿度  $3 \text{ g/m}^3$  の環境下で密閉保存したこととなる）。得られた溶液を孔径が  $0.2 \mu\text{m}$  のテフロン（登録商標）製フィルターで濾過した。

次いでこの濾液を、白金が  $200 \text{ nm}$  厚でコートされたシリコン基板上に、湿度  $15 \text{ g/m}^3$  の雰囲気下にて  $2000 \text{ rpm}$  でスピコートにより膜厚  $34 \text{ nm}$  で塗布し、 $145^\circ\text{C}$  で 3 分加熱し、溶媒を除去した。溶媒除去後の膜厚は  $25 \text{ nm}$  であった。

その後、酸素中で、波長  $253 \text{ nm}$  における露光量が  $50,000 \text{ J/m}^2$  となるよう光処理を行ない、次いで空气中  $370^\circ\text{C}$  で 30 分加熱したところ、基板上に透明な膜が得られた。この膜の膜厚は  $21 \text{ nm}$  であった。同様の方法を 2 回繰り返すことにより、厚さ  $41 \text{ nm}$  の無色透明の膜を得た。この膜の ESCA スペクトルを測定したところ、この膜はタンタル酸化物であることが判った。得られた膜のリーク電流は  $1.5 \text{ V/cm}$  のとき  $10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 、比誘電率は 9.68 であった。

【0073】

#### 比較例 3

タンタルペンタエトキシド 10 重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテル 90 重量部に溶解した溶液を、湿度  $9 \text{ g/m}^3$  の雰囲気下で 24 時間開放し保存した。溶液は沈殿を生じ一部固化していたため塗布は不可能であった。

【0074】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、非誘電率が十分に大きく、リーク電流の少ない高品位のタンタル酸化物膜を容易にかつ効率的に形成できるとともに、高湿度条件の大気下でも長期保存が可能なタンタル酸化物膜形成用組成物、当該組成物を用いた高湿度条件下においてさえ高品位のタンタル酸化物膜を形成することができる方法、お

よび上記の組成物から形成された高品位なタンタル酸化物膜が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

合成例 1 で得られた生成物の  $^1\text{H}$  NMR チャートである。

【図 2】

合成例 2 で得られた生成物の  $^1\text{H}$  NMR チャートである。

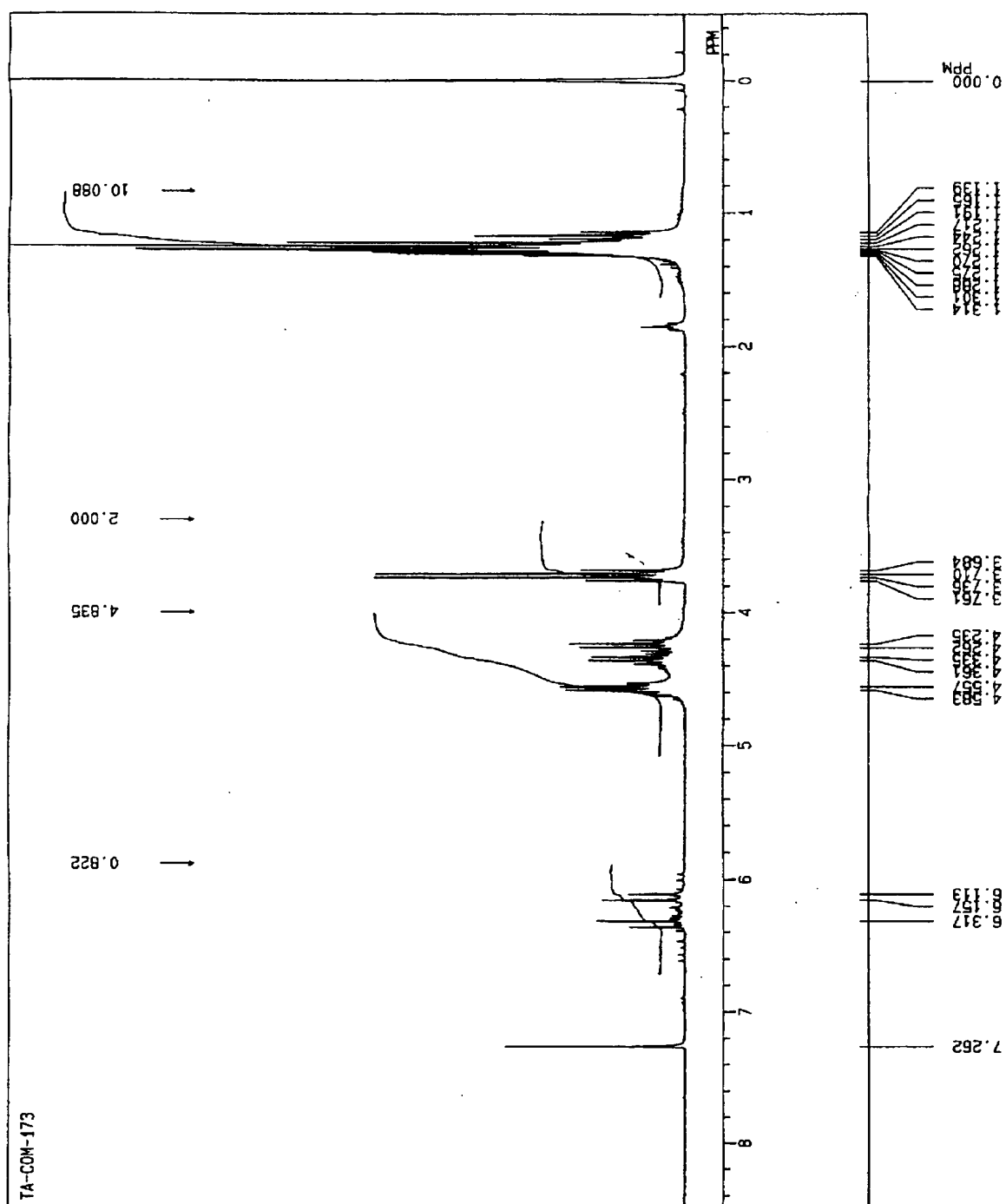
【図 3】

合成例 3 で得られた生成物の  $^1\text{H}$  NMR チャートである。

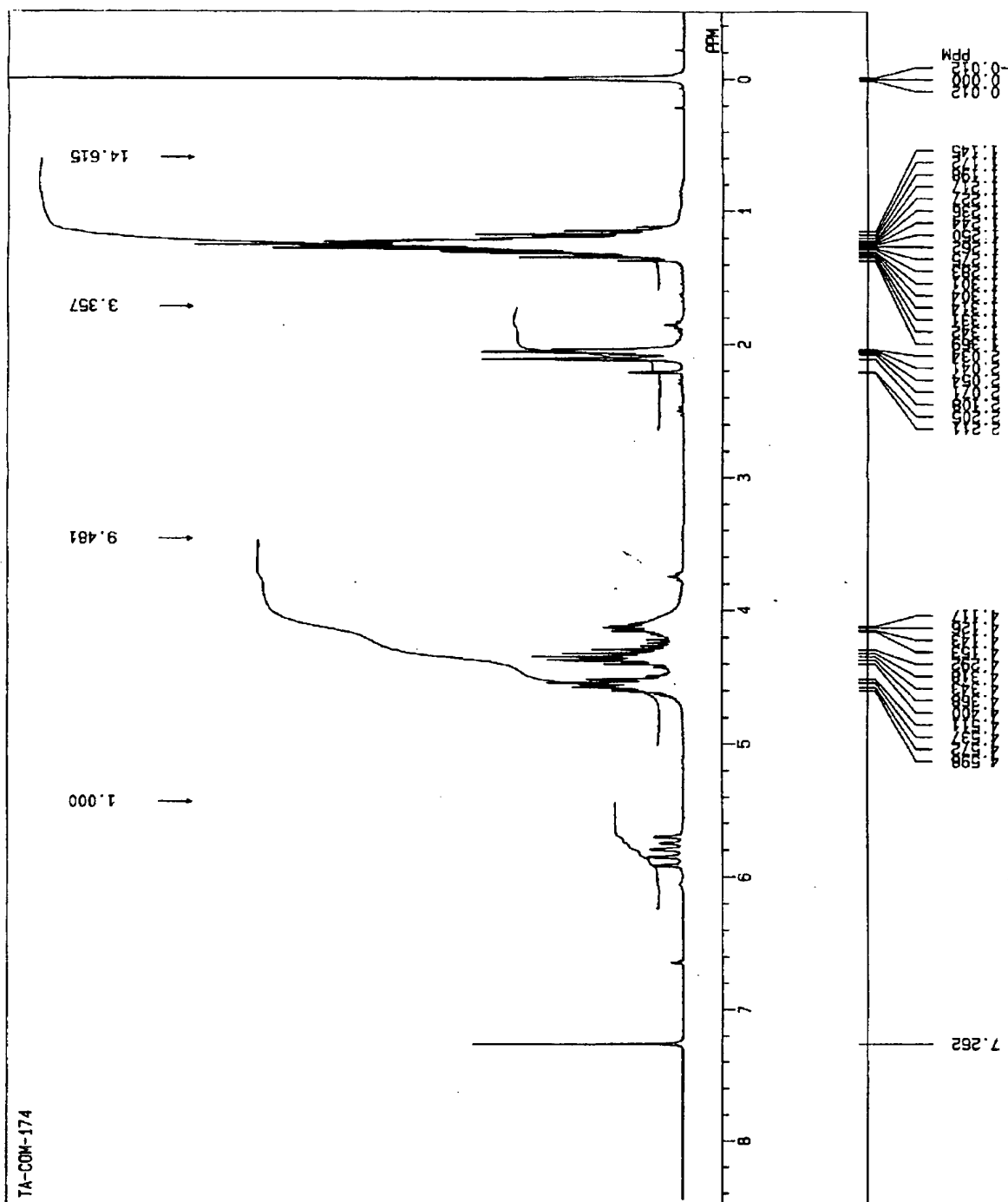
【書類名】

図面

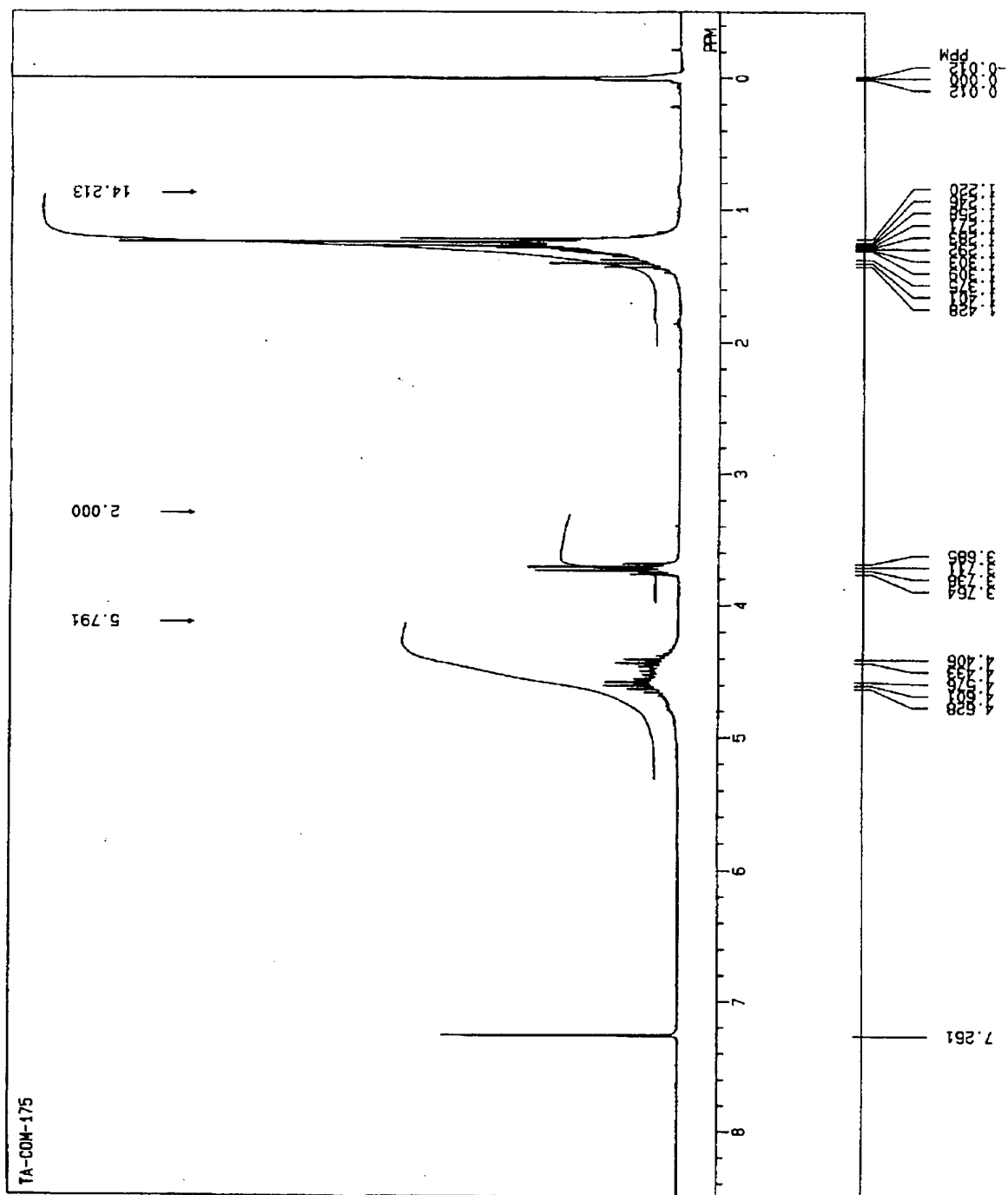
【图 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非誘電率が大きく、リーク電流の少ない高品位のタンタル酸化物膜を容易にかつ効率的に形成でき、高湿度条件の大気下でも長期保存が可能なタンタル酸化物膜形成用組成物、それから形成されたタンタル酸化物膜、およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 タンタル酸化物膜形成用組成物は、タンタルアルコキシドと、カルボン酸およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも一種の化合物との反応生成物ならびに溶媒を含有する。タンタル酸化物膜は、上記組成物の塗膜を形成し、次いで該塗膜に熱および／または光処理することにより形成される。

【選択図】 なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 0 5 1 8 2
受付番号	5 0 3 0 0 5 8 7 1 2 2
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0 0 9 3
作成日	平成 1 5 年 4 月 1 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 4月 9日

次頁無



特願 2 0 0 3 - 1 0 5 1 8 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 1 7 8 ]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 1 2 月 1 0 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 5 月 6 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 9 月 1 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号  
氏 名 J S R 株式会社